

Rec'd PCT/PTO 10 DEC 2006
10/553119

PCT/CH 2004/00217

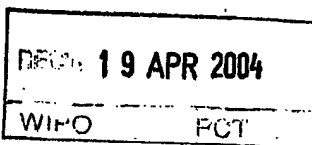


Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

PCT/CH04/00217



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03008047.7

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03008047.7
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 14.04.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Zeochem AG
Seestrasse 108
8707 Uetikon am See
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Synthetischer Zeolith für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid aus Gasströmen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

B01J20/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT SE SI SK TR LI

Synthetischer Zeolith für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid aus Gasströmen

Technisches Gebiet

5

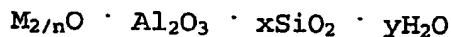
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines geformten synthetischen Zeolithen mit dem Gasströme, die Wasserdampf und Kohlendioxid als Verunreinigung enthalten, gereinigt werden können, den Zeolithen selbst und dessen Verwendung zur Gasreinigung. Insbesondere betrifft die Erfindung einen Zeolithen in dem das zeolithische Adsorbens mit einem Binder verformt ist, der hochdispersen Attapulgitbinder umfasst.

15

Stand der Technik

Zeolithe sind hydratisierte Aluminosilicate mit der allgemeinen chemischen Formel

20



wobei

M üblicherweise ein Metall der Alkali- oder Erdalkaligruppe repräsentiert,

n die Valenz des Metalls ist,

25

x eine Zahl ist, die - je nach Strukturtyp des Zeolithen - zwischen 2 und unendlich variieren kann, und

y schliesslich den hydratisierten Status des Zeolithen bezeichnet.

30

Die meisten Zeolithe bilden dreidimensionale Kristalle, wobei die Kristalle eine Grösse von 0.1 bis 30 μm annehmen können. Wenn die Zeolithe erhitzt werden, geben sie kontinuierlich das adsorbierte Wasser ab und es bleibt eine dreidimensionale kristalline Struktur zurück, die Kanäle und Porenöffnungen von molekularer Dimension aufweist. Dies führt zu einer hohen internen Oberfläche, die zur Adsorption von anorganischen und organischen Mo-

lekülen geeignet ist. Die Adsorption dieser Moleküle ist nur limitiert durch die Grösse der Kanäle und Porenöffnungen des Zeoliths.

Eine Limitierung in der Anwendung dieser Zeolithes besteht in der Tatsache, dass die Kristalle sehr kleine Partikel bilden. Allfällig natürlich gebildete Agglomerate sind nicht stabil und fallen bei mechanischer Beanspruchung sofort wieder auseinander. Die heute bekannten dynamischen Anwendungen, wie etwa das Trocknen von Erdgas, das Trocknen von Luft, das Abtrennen von Verunreinigungen aus einem Gasstrom, das Trennen von Substanzen eines flüssigen oder gasförmigen Produktstroms, benötigt in der Regel grosse Mengen von Adsorptionsmitteln. Zeolithschüttungen mit diesen kleinen Partikeln können in der Praxis für Adsorptionsanwendungen nicht eingesetzt werden, da der Rückdruck selbst bei kleinen Kolonnen sehr hoch wird. Die Zeolithkristalle werden daher in der Regel mit einem inerten Binder verformt und verfestigt. Dadurch erzielt man Adsorptionssysteme mit einem sehr viel kleineren Rückdruck.

Die Faujasite mit einem Verhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ von 2.3 - 3.0 werden üblicherweise als Zeolith 13X bezeichnet, jene mit einem Verhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ von 2.0 - 2.3 häufig als LSX (Low silica X zeolite), wobei der Übergang von Zeolith LSX zu Zeolith 13X nicht genau festgelegt werden kann. Die Synthese von Zeolith 13X wurde in U.S. Patent 2'882'244 beschrieben, die Synthese von Zeolith LSX in GB Patent 1'051'621.

Eine frühe Anwendung von synthetischen Faujasiten bestand in der Reinigung von Luft oder anderen Gasgemischen, bevor sie der Tieftemperaturdestillation oder anderen Prozessschritten zugeführt wurden. Die Entfernung von Wasserdampf und von Kohlenstoffdioxid aus Luft ist besonders wichtig, da diese beiden Spurengase bei der Abkühlung kondensieren und gefrieren und dadurch die Tieftemperaturdestillation von Stickstoff und Sauerstoff verunmöglichen. In US 3,078,639 wird die Anwendung von syn-

thetischen Faujasiten für die Reinigung von Luft beschrieben, wobei das Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Faujasiten mit 2.5 ± 0.5 angegeben wird. Die Anwendung des Zeolithen erfolgte entweder als kristalliner Puder oder als Formkörper, wobei für die Herstellung des Formkörpers ein nicht näher spezifiziertes Bindemittel eingesetzt wurde.

Die Anwendung von synthetischen Faujasiten mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis zwischen 2.0 und 2.3 erwies sich als besonders vorteilhaft, weil die Adsorptionskapazität von Kohlenstoffdioxid vor allem bei niedrigen Partialdrucken besonders hoch war. US 5,531,808 belegt die höhere Adsorptionskapazität von Kohlenstoffdioxid an LSX Zeolithen gegenüber einem Zeolith 13X. Besonders vorteilhaft erwiesen sich die Zeolithe, wenn sie in ihrer Natriumform vorliegen. Dieser Aspekt ist in WO 00/01478 ausführlich beschrieben.

Wird im verformten Material ein Teil des Binders in einer nachfolgenden Behandlung mit wässriger Natronlauge in Zeolith LSX umgewandelt, verbessert sich die Adsorptionskapazität des verformten Zeolithen weiter. Zusätzlich lässt sich gemäss WO 99/46031 das adsorbierte Kohlenstoffdioxid bei tieferer Temperatur desorbieren.

WO 01/24923 beschreibt das Verhalten von Zeolithmischungen, die aus Zeolith 13X und Zeolith LSX hergestellt wurden. Das Adsorptionsvermögen dieser Mischungen ist insbesondere bei tiefen Partialdrucken grösser als man aus Berechnungen erwarten würde. Die austauschbaren Kationen können in weiten Grenzen variiert werden.

Die Abtrennung der Verunreinigungen aus dem Gasstrom kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. Wenn Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf als Spurenelemente adsorbiert werden sollen, erfolgt die Regenerierung des Adsorptionssystems in der Regel thermisch. Man spricht in diesem Fall von einem TSA Prozess (Temperature Swing Adsorption). Alternativ kann die Adsorption und Regeneration des Adsorptionsbettes auch durch Druckwechsel erfolgen. Dieser Prozess wird dann mit PSA bezeichnet (Pressu-

re Swing Adsorption). Die Abtrennung der Verunreinigungen kann in einer Adsorptionskolonne, die mit einem einzigen Adsorptionsmittel gefüllt ist, erfolgen. Alternativ kann die Adsorptionskolonne mit verschiedenen Lagen von Adsorptionsmitteln gefüllt werden, um einzelne Verunreinigungen nacheinander und selektiv abzutrennen. Mögliche Versuchsanordnungen sind in WO 96/14916, EP 1 092 465 und US 6,106,593 beschrieben.

10

Beschreibung der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, den klassischen Prozess, mit dem Kohlenstoffdioxid durch selektive Adsorption aus einem Gasstrom, speziell Luft, entfernt wird, zu verbessern. Neben Kohlenstoffdioxid können auch Wasser und andere anorganische Gase sowie Kohlenwasserstoffe, die auch im Gasstrom vorhanden sein können, ebenfalls selektiv an ein Adsorbens gebunden und entfernt werden. Für eine bestimmte Menge zu reinigender Gase soll eine möglichst kleine Menge Adsorbens eingesetzt werden können. Dadurch können unter anderem die Regenerationszeiten des Adsorbens und damit die Gesamtkosten des Reinigungsprozesses gesenkt werden. Die gereinigten Gase werden in der Regel anschliessend einer kryogenen Destillation unterworfen.

Alle bisherigen Entwicklungen konzentrierten sich auf die Erhöhung der Adsorptionskapazität bei tiefen Partialdrucken von Kohlenstoffdioxid. Um dies zu erreichen, wurde der Zeolith, bzw. die Zeolithmischung optimiert. Es zeigte sich, dass die Faujasite mit einem tieferen Verhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ eine höhere Adsorptionskapazität für Kohlenstoffdioxid aufweisen als jene mit einem höheren Verhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Zusätzliche Adsorptionskapazität konnte gewonnen werden, wenn ein Teil des Binders in einem separaten Reaktionsschritt in Zeolith umgewandelt wurde. Mit Ausnahme dieses umgewandelten Ton-

binders wurde die Rolle des Tonbinders auf den Adsorptionsprozess bei all diesen Arbeiten kaum oder nicht berücksichtigt.

Es hat sich nun gezeigt, dass für die Beurteilung des Adsorptionsprozesses nicht nur die Adsorptionskapazität, sondern auch die Adsorptionskinetik wesentlich ist. Die Adsorptionskinetik wurde bisher bei keinem Verbesserungsvorschlag berücksichtigt. Diese kann mit einer Durchflussapparatur bestimmt werden, wobei einerseits die Durchbruchzeit und andererseits die Massentransferzone bestimmt werden kann. Die Durchbruchzeit bei kleinen Partialdrucken ist dann abhängig von der Adsorptionskapazität und von der Adsorptionskinetik.

Es wurde nun gefunden, dass durch Optimierung der eingesetzten Zeolithe und Tonbinder die Durchbruchzeit für Kohlenstoffdioxid wesentlich erhöht werden kann. Insbesondere die Anwendung eines hochdispersen Attapulgitbinders - auch in kleinen Mengen - auf ein Zeolithsystem von Zeolith 13X und Zeolith LSX führte zu einem Adsorptionsverhalten, das nicht voraussehbar war. Während Zeolithe 13X und LSX bevorzugt sind, lassen sich die Vorteile der Erfindung auch mit anderen Zeolithen des Faujasith-Typs realisieren.

Tonteilchen, insbesondere Attapulgit-Tonteilchen, existieren als dichte Materialien mit sehr beschränkten Adsorptionskapazitäten. Diese herkömmlichen Tonbinderteilchen unterscheiden sich in Grösse und Form von den Zeolithteilchen. Wenn sie mit Zeolithkristallen gemischt werden, neigen sie dazu, Platz zwischen den Zeolithkristallen einzunehmen und sie können zur Adsorption durch das Zeolithmaterial beitragen, ohne die generelle Adsorption der Zeolithmischung zu verbessern. Insbesondere Attapulgit-Tonteilchen liegen nach Gewinnung und Aufbereitung noch in der Form dichter Bündel aus zusammengeklumpten Borsten vor. Solche Bündel konnten mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestätigt werden. Damit Attapulgit als Binder für Zeolithteilchen verwendet wer-

den kann, müssen diese Borsten aufgetrennt oder zermahlen werden. Ohne Zermahlen dieser Attapulgit-Tonteilchen auf geringere Grösse entsteht in der Zeolithmischung eine nicht poröse Schicht aus Attapulgit-Tonteilchen, welche
 5 die Diffusion der zu adsorbierenden Substanzen durch die Mischung verhindert oder zumindest wesentlich beschränkt. Die bisher verwendeten konventionellen Attapulgit-Tone werden durch Trockenmahlen des Attapulgit-Tons hergestellt. Im herkömmlichen Verfahren werden diese trocken
 10 gemahlenen Borstenbündel des Attapulgit-Tons mit den Zeolithkristallen vermischt. Sogar nach dem herkömmlichen Mahlen des Attapulgit-Tons sind immer noch grosse Bündel an Attapulgitborsten vorhanden. Wenn diese konventionell zerkleinerten Attapulgit-Tonbündel mit Zeolith gemischt
 15 und zu einem Adsorptionsmittel verformt werden, wird die Fähigkeit des Zeolithmaterials, die gewünschten Adsorbate zu adsorbieren, nicht wesentlich erhöht.

Erfindungsgemäss wird anstelle eines solchen herkömmlichen Tonbindermaterials hochdispergierter Attapulgitton als Binder verwendet.
 20

Unter hochdisperssem Attapulgitbinder wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein gereinigtes Magnesium-Aluminium-Silicat verstanden, das Natriumpolyacrylat als Dispergiermittel enthält und durch chemische Prozesse
 25 selbstdispersierend gemacht wurde.

Der Unterschied zwischen herkömmlichem, dichtem Attapulgit-Ton und den hochdispersen Attapulgit-Tonteilchen, die erfindungsgemäss verwendet werden, kann mittels Rasterelektronenmikroskopie gezeigt werden. Ein

30 anderes Verfahren um zwischen herkömmlich dichtem Attapulgit-Ton und den hochdispersen Attapulgit-Tonprodukten zu unterscheiden ist die Schüttdichte, gemessen nach EN ISO 787:1995D. Dichte Attapulgit-Tonbinder enthalten einen Restwassergehalt von etwa 20 bis 25% und sie weisen
 35 eine Schüttdichte von etwa 400g/Liter bis etwa 530g/Liter auf. Hochdisperse Attapulgitbinder weisen ebenfalls einen

Restwassergehalt von etwa 20 bis 25% auf, haben aber eine Schüttdichte von etwa 550g/Liter bis etwa 700g/Liter.

Ein anderes Verfahren um zwischen herkömmlichen dichten Attapulgit-Tonen und hochdisperse Attapulgit-Tonprodukten zu unterscheiden ist die Feststellung der Wasseradsorptionskapazität der Attapulgit-Tonprodukte. Um festzustellen, ob der Tonbinder hochdispers ist, wird der Tonbinder bei 50% relativer Feuchte und bei 25°C so lange gesättigt, bis die Gleichgewichtsadsorptionskapazität erreicht worden ist. Dieses Verfahren kann bis zu 72 Stunden dauern. Nach vollständiger Hydratation des Tons wird der Ton bei 550°C während mindestens 2 Stunden getrocknet. Der Unterschied zwischen dem Gewicht des vollständig hydratisierten Tons und dem getrockneten Ton ist die Wasseradsorptionsfähigkeit. Für dichte Attapulgit-Tone liegt die Wasseradsorptionsfähigkeit unter 30%, während diese für hochdisperse Attapulgit-Ton oberhalb 35% beträgt.

Der Herstellungsprozess, dessen Ziel es war andere Tonarten vom Attapulgit abzutrennen, ist in US 6,130,179 beschrieben. Der hochdisperse Attapulgitbinder, der gemäss diesem Verfahren erhältlich ist, enthält hochdisperse Attapulgitfasern, hat eine Schüttdichte gemessen nach EN ISO 787:1995D von mindestens 550 g/L und eine Wasseradsorptionskapazität von über 35 Gew.-%.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Figur 1 zeigt die Durchbruchzeiten von Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit des gewählten Binders und der Zeolithzusammensetzung.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Wenn Zeolith 13X durch Zeolith LSX ersetzt wird, kann von einer Verlängerung der Durchbruchzeit ausgegangen werden, da der Zeolith LSX über eine gegenüber Zeolith 13X erhöhte Adsorptionskapazität verfügt. Die Durchbruchzeit für einen Zeolith 13X, der mit einem herkömmlichen Tonbinder hergestellt wurde, beträgt 158 Minuten. Wird der Zeolith 13X durch Zeolith LSX ersetzt, erhöht sich die Durchbruchzeit auf 213 Minuten. Die Erhöhung der Durchbruchzeit beträgt 35 %. In EP 0 930 089 wird ein analoges Experiment beschrieben. Dort wurde beim Ersatz eines Zeolith 13X durch einen Zeolith LSX eine Erhöhung der Durchbruchzeit von 43% ermittelt.

Wird der in diesen Experimenten verwendete herkömmliche Tonbinder durch einen hochdispersen Attapulgitbinder ersetzt, ist die Durchbruchzeit für einen Zeolith 13X nahezu identisch wie für Zeolith 13X mit dem herkömmlichen Binder. Sie beträgt 163 Minuten. Wird der Zeolith 13X stufenweise durch Zeolith LSX ersetzt, erhöht sich die Durchbruchzeit stärker mit dem hochdispersen Binder als mit dem herkömmlichen Binder, nämlich um 67 %, statt der erwarteten 35%. Wird reiner Zeolith LSX eingesetzt, erhöht sich die Durchbruchzeit auf 269 Minuten. Das Resultat wird in der Tabelle und in Figur 1 gezeigt.

Tabelle: Durchbruchzeiten in Abhängigkeit des gewählten Binders und der Zeolithzusammensetzung

Versuch Nummer	Anteil LSX im Zeolithgemisch	Hochdisperser Binder Durchbruchzeit in Minuten	konventioneller Tonbinder Durchbruchzeit in Minuten
Beispiel 2 und 4	0 %	161	158
Beispiel 3	33 %	206	
Beispiel 5	33 %	192	
Beispiel 6 und 9	50 %	216	195
Beispiel 7 und 8	100 %	269	213

Für die in der Tabelle gezeigten Resultate wurden Zeolithe eingesetzt, deren mobile Kationen hauptsächlich Natrium waren. Werden Natriumionen gegen andere Kationen ausgetauscht, entstehen dadurch Adsorptionssysteme, die ebenfalls für die Reinigung von Gasströmen eingesetzt werden können. Als weitere Kationen kommen vor allem Kalium und Calcium in Frage.

Der verformte Zeolith wird mittels eines Verfahrens hergestellt, das sich durch die folgenden Verfahrensschritte auszeichnet:

a) Mischen von (i) mindestens einem Typ Zeolithkristalle aus der Faujasitfamilie mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von ≤ 3.0 , insbesondere Zeolith LSX oder Zeolith LSX und Zeolith 13X, mit (ii) hochdispersem Attapulgitbinder oder hochdispersem Attapulgitbinder und mindestens einem weiteren Tonbinder und (iii) Zugabe von Wasser,

b) Herstellen von verformten Zeolithkörpern aus der in Schritt a) hergestellten Mischung,

c) Trocknen und Kalzinieren der in Schritt b) verformten Zeolithkörper, um das aktive Adsorptionsmittel zu erhalten,

wobei der hochdisperse Attapulgitbinder dadurch gekennzeichnet ist, dass seine Schüttdichte, gemessen nach EN ISO 787:1995D, grösser als 550 g/L ist.

Nach Schritt c) kann wahlweise ein Ionenaustausch erfolgen.

Die in Schritt a) eingesetzten Zeolith 13X Kristalle und Zeolith LSX Kristalle können nach an und für sich bekannten Verfahren erfolgen, gegebenenfalls gefolgt von einem Ionenaustauschschritt.

Wird in Schritt a) eine Mischung umfassend verschiedene Zeolithe und/oder hochdispersen Attapulgitbinder und herkömmlichen Binder hergestellt, so können die Zeolithe und die Binder als Einzelkomponenten in Schritt a) eingesetzt werden oder die Zeolithe einerseits

und/oder die Binder andererseits können vorgemischt zur Anwendung kommen.

Auch die Herstellung des Attapulgitbinders mit hochdispersen Attapulgitfasern (hochdispenser Attapulgitbinder) und des herkömmlichen Attapulgitbinders oder anderen Tonbinders kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Ein geeigneter hochdispenser Attapulgitbinder ist gemäss dem in US 6,130,179 beschriebenen Verfahren erhältlich. Ein solcher Attapulgitbinder enthält nur einen geringen Restgehalt an nicht dispergierten Attapulgitfaserbündeln.

Der Anteil des Binders im fertigen Adsorptionsmittel macht üblicherweise einen Anteil zwischen 2 und 30 Gewichtsprozent aus, vorzugsweise einen Anteil zwischen 5 und 20 Gewichtsprozent.

Der verformte Zeolith kann in beliebiger Form vorliegen, z.B. als Kügelchen, Pillen, Tabletten etc.

Die Kalzinierung erfolgt vorzugsweise bei ca. 600°C während etwa 30 Minuten bis 2 Stunden.

Der im Rahmen dieser Erfindung eingesetzte Zeolith 13X weist üblicherweise ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 2.3 - 3.0 auf, vorzugsweise zwischen 2.3 und 2.5 und der eingesetzte Zeolith LSX weist üblicherweise ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 2.0 - 2.3 auf, vorzugsweise von ca. 2.0.

Die Zeolithe enthalten 75-100 %, vorzugsweise 95-100 % Natrium. Die restlichen Kationen sind mehrheitlich Kalium.

Für spezielle Anwendungen können andere Kationen in Mengen bis zu 95% vorhanden sein. Für die Adsorption von z.B. Lachgas, enthalten geeignete Zeolithe zwischen 60 und 95% Calcium, vorzugsweise jedoch zwischen 75 und 85%, die restlichen Kationen sind mehrheitlich Natrium und Kalium.

Die Zeolithe können zusätzlich mindestens ein weiteres Kation oder mehrere weitere Kationen der Alkali-

metalle, der Erdalkalimetalle, der Elemente der Gruppe IIIB oder der Lanthaniden enthalten.

Bevorzugt ist ein Zeolith, der mindestens 10 % LSX enthält. Speziell geeignete Mischungen enthalten
 5 von 10 bis 95 % LSX resp. von 90 bis 5 % 13X, insbesondere von 10 bis 90 % LSX resp. von 90 bis 10 % 13X, wobei die Summe aller Zeolithe 100 % beträgt. Auch höhere Anteile LSX, nämlich bis 100 % ergeben sehr gute Durchbruchzeiten.

10 Als Tonbinder wird ein hochdisperser Attapulgit-Binder alleine oder, bevorzugt, als Mischung mit konventionellen Tonbindern eingesetzt. Ein solcher hochdisperser Attapulgitbinder kann z.B. wie vorne erwähnt selbstdispersierend gemacht werden.

15 Überraschenderweise wurde festgestellt, dass nur sehr geringe Anteile an hochdisperssem Attapulgitbinder notwendig sind, um zusammen mit herkömmlichem Binder eine Verbesserung der Durchbruchzeit zu ergeben, die im Rahmen von hochdisperssem Attapulgitbinder alleine liegt.
 20 Bereits 10 % hochdisperser Binder resp. 90 % herkömmlicher Binder ergeben eine markante Verbesserung. Deshalb wird erfindungsgemäss vorzugsweise mit Bindermischungen aus 10 - 90 % hochdisperssem Attapulgitbinder zusammen mit einem oder mehreren herkömmlichen Bindern gearbeitet, wobei
 25 bei die Summe an hochdisperssem Attapulgitbinder und herkömmlichen Bindern 100 % beträgt. Dies ist sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht sehr vorteilhaft. Vorzugsweise beträgt der Anteil an herkömmlichem Binder aber maximal 80 %, insbesondere maximal 70 %.

30 Während der hochdisperse Binder ein Attapulgitbinder ist, kann der herkömmliche Binder irgendein für das Verformen von Zeolithen geeigneter Tonbinder sein, d.h. neben Attapulgit z.B. auch Kaolin, Bentonit, Montmorillonit, Sepiolith und ähnliche resp. Mischungen solcher
 35 Tonbinder.

In einer speziellen Ausführungsform wird neben hochdisperssem Attapulgitbinder als herkömmlicher Bin-

der Kaolin eingesetzt und nach der Kalzinierung gegebenenfalls in einem Nachbehandlungsschritt zumindest teilweise in Zeolith überführt.

Bei der Verformung können übliche Additive zugegeben werden, insbesondere organische Additive wie porenformende Hilfsstoffe. Zu den porenformenden Hilfsstoffen gehören beispielsweise Fasern wie Rayon, Nylon, Sisal und Flachs, daneben auch organische Polymere, wie Stärke, Stärkederivate, Ligninsulfonate, Polyacrylamide, Polyacrylsäuren, Cellulose und Cellulosederivate. Die Menge der zugefügten porenformenden Substanzen beträgt üblicherweise, bezogen auf das Fertigprodukt, zwischen 2 und 15 Gewichtsprozent.

Die Adsorption der Spurengase erfolgt in einem oder mehreren Adsorbern, die vorzugsweise parallel geschaltet werden. Die beladenen Adsorber werden mit geeigneten Methoden regeneriert. Der Adsorptionsprozess kann entweder im TSA oder im PSA Modus durchgeführt werden, wobei der TSA Modus bevorzugt wird.

Mit dem erfindungsgemässen Adsorptionssystem werden ausserordentlich hohe Adsorptionskapazitäten, verbunden mit kurzen Massentransferzonen, erreicht und damit eine längere Standzeit der Adsorptionssysteme, bevor der Durchbruch von Kohlenstoffdioxid erfolgt.

Neben einem Verfahren zur Herstellung des verformten Zeolithen sind auch ein gemäss diesem Verfahren erhältlicher verformter Zeolith und ein Gasreinigungsverfahren unter Verwendung dieses Zeolithen Gegenstände dieser Erfindung.

Im Verfahren zur Entfernung einer oder mehrerer Verunreinigungen aus einem Gasstrom wird der Gasstrom durch eine Schüttung des erfindungsgemässen zeolithischen Adsorptionsmittels geleitet.

Ein bevorzugter Gasstrom ist ein Luftstrom mit Verunreinigungen, die mittels des erfindungsgemässen Zeolithen aus Gasströmen entfernt werden können. Die Verunreinigungen umfassen Kohlenstoffdioxid, Wasser, Lach-

gas, ein anderes anorganisches Gas, Kohlenwasserstoffe und Mischungen von zweien oder mehreren dieser Stoffe. Eine Verunreinigung, zu deren Entfernung die erfindungsgemässen Zeolithe speziell geeignet sind, ist Kohlenstoffdioxid. Insbesondere bei Gemischen von Verunreinigungen, die entfernt werden sollen, kann das Bett eine Schüttung aus verschiedenen Zeolithen umfassen, wobei erfindungsgemässe Zeolithe alleine oder in Kombination mit herkömmlichen Zeolithen vorhanden sein können.

Die Erfindung wird nun anhand einiger Beispiele weiter erläutert. Diese Beispiele sollen zur Illustration dienen und die Erfindung in keiner Art und Weise einschränken.

15

Beispiele

Die in den Beispielen verwendeten Zeolithpulver wurden von der Firma Zeochem AG, Uetikon, erhalten. Der hochdisperse Attapulgitbinder und der herkömmliche Attapulgitbinder wurden von der Firma ITC Floridin erhalten.

Beispiel 1

Synthese des Zeolithen LSX und des Zeolithen 13X

Die Synthese des Zeolithen LSX erfolgt nach einer in der Literatur beschriebenen Methode, zum Beispiel gemäss GB 1'580'928. Das erhaltene Produkt weist ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von nahe 2.0 auf. Die Kationen bestehen zu 20 - 30% aus Kalium und zu 70 - 80% aus Natrium. Der Zeolith, wie er nach der Synthese anfällt, wird als NaK-LSX bezeichnet. Das Verhältnis der Kationen kann durch einen klassisch durchgeführten Ionenaustausch verändert werden. Wird das synthetisierte Produkt mit Natriumionen behandelt, erhält man einen Zeolith LSX, der Natriumionen bis zu einem Austauschgrad von 99% enthält. Dieser Zeolith wird üblicherweise als Na-LSX bezeichnet.

Analog wird verfahren, wenn ein Zeolith mit einem anderen Kation gewünscht wird. Die verschiedenen Kationen üben einen massgeblichen Einfluss auf die Adsorptionskapazität von Kohlenstoffdioxid, Lachgas oder Kohlenwasserstoffen aus.

Die Synthese des Zeolithen 13X erfolgt ebenfalls nach einer in der Literatur beschriebenen Methode, zum Beispiel wie beschrieben in H. Robson „Verified syntheses of zeolitic materials“, Elsevier, 2001, S. 150-151.

Beispiel 2

Herstellen von granuliertem Molekularsieb 13X mit herkömmlichem Attapulgitbinder für die Luftreinigung (Vergleichsbeispiel)

Eine Mischung von 13X Zeolith Puder, organischen Additiven (Porenbildnern) und einem herkömmlichen Attapulgit-Tonbinder (Binderanteil 16 %) wurde kontinuierlich in einen Granulierteller eingetragen. Während des Granulierungsprozesses wurde Wasser auf die Pudermischung aufgesprüht, um eine konstante Feuchtigkeit aufrecht zu erhalten, wie sie für die Aufpuderung während des Prozesses benötigt wird. Die Pudermischung wurde mit einer Geschwindigkeit von 500 kg/h zudosiert. Nachdem die ganze Pudermischung eingetragen war, wurden die entstandenen Kugeln während 10 Minuten nachgerollt. Das entstandene Grünkorn wurde auf die Fraktion 1.6 - 2.6 mm ausgesiebt, bei 100°C getrocknet und anschliessend bei 620°C kalziniert. Das kalzinierte und anschliessend abgekühlte Material wurde in luftdicht schliessende Behälter verpackt und analysiert. Die erreichte Durchbruchzeit von Kohlenstoffdioxid betrug 158 Minuten.

Beispiel 3**Herstellen von granuliertem Molekularsieb
13X/LSX mit hochdispersem Binder für die Luftreinigung
(gemäss Erfindung)**

5 Eine Mischung von Na-LSX Zeolith Puder und
13X Zeolith Puder (gemischt im Verhältnis 33:67), organi-
schen Additiven (Porenbildnern) und einer Mischung aus
hochdispersem Attapulgit-Tonbinder mit herkömmlichem At-
10 tapulgitbinder (gemischt im Verhältnis 33:67; Binderan-
teil insgesamt 12 %) wurde kontinuierlich in einen Granu-
lierteller eingetragen. Während des Granulierprozesses
wurde Wasser auf die Pudermischung aufgesprüht, um eine
konstante Feuchtigkeit aufrecht zu erhalten, wie sie für
die Aufpuderung während des Prozesses benötigt wird. Die
15 Pudermischung wurde mit einer Geschwindigkeit von 500
kg/h zudosiert. Nachdem die ganze Pudermischung eingetra-
gen war, wurden die entstandenen Kugeln während 10 Minu-
ten nachgerollt. Das entstandene Grünkorn wurde auf die
Fraktion 1.6 - 2.6 mm ausgesiebt, bei 100°C getrocknet
20 und anschliessend bei 620°C kalziniert. Das kalzinierte
und anschliessend abgekühlte Material wurde in luftdicht
schliessende Behälter verpackt und analysiert. Die er-
reichte Durchbruchzeit von Kohlenstoffdioxid betrug 206
Minuten.

25

Beispiele 4 - 9**Herstellen von granuliertem Molekularsieb
13X/LSX mit hochdispersem Binder für die Luftreinigung**

Es wurden Mischungen von Zeolithpudern mit
30 verschiedener Zusammensetzung hergestellt. Diese Mischun-
gen wurden weiter mit organischen Additiven (Porenbild-
nern) und Tonbindern vermischt und angefeuchtet. 2 kg
dieser Mischungen wurden in einem Eirich Intensivmischer
R02 granuliert, bis einheitliche Zeolithkugeln entstan-
35 den. Das Grünkorn wurde auf eine Kugelgrösse von 1.6 -
2.6 mm ausgesiebt, bei 100°C getrocknet und anschliessend
bei 620°C kalziniert. Das kalzinierte und anschliessend

abgekühlte Material wurde in luftdicht schliessende Behälter verpackt und analysiert.

Bei Beispiel 4 wurde nur Molekularsieb 13X eingesetzt. Für die Granulierung wurde eine Bindermischung eines hochdispersen Attapulgitbinders und eines herkömmlichen Attapulgitbinders, gemischt im Verhältnis 50:50, eingesetzt (Binderanteil 12 %). Die erreichte Durchbruchzeit betrug 161 Minuten.

Bei Beispiel 5 wurde Molekularsieb 13X und Molekularsieb LSX im Verhältnis 67:33 eingesetzt. Für die Granulierung wurde eine Bindermischung eines hochdispersen Attapulgitbinders und eines herkömmlichen Attapulgitbinders, gemischt im Verhältnis 50:50, eingesetzt (Binderanteil 12 %). Die erreichte Durchbruchzeit betrug 192 Minuten.

Bei Beispiel 6 wurde Molekularsieb 13X und Molekularsieb LSX im Verhältnis 50:50 eingesetzt. Für die Granulierung wurde eine Bindermischung eines hochdispersen Attapulgitbinders und eines herkömmlichen Attapulgitbinders, gemischt im Verhältnis 50:50, eingesetzt (Binderanteil 12 %). Die erreichte Durchbruchzeit betrug 216 Minuten.

Bei Beispiel 7 wurde nur Molekularsieb LSX eingesetzt. Für die Granulierung wurde eine Bindermischung eines hochdispersen Attapulgitbinders und eines herkömmlichen Attapulgitbinders, gemischt im Verhältnis 50:50, eingesetzt (Binderanteil 12 %). Die erreichte Durchbruchzeit betrug 269 Minuten.

Bei Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel) wurde nur Molekularsieb LSX eingesetzt. Als Binder wurde ein herkömmlicher Attapulgit eingesetzt (Binderanteil 16 %). Die erreichte Durchbruchzeit betrug 213 Minuten.

Bei Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel) wurde Molekularsieb 13X und Molekularsieb LSX im Verhältnis 50:50 eingesetzt. Für die Granulierung wurde ein herkömmlicher Attapulgit eingesetzt (Binderanteil 16 %). Die erreichte Durchbruchzeit betrug 195 Minuten.

Beispiel 10**Bestimmen der Durchbruchzeit**

In ein Adsorptionsgefäß von 30 mm Durchmesser wird das zu analysierende Molekularsieb eingefüllt. Bei einem Druck von 6×10^5 Pa, einer Temperatur von 25°C und einer Durchflussgeschwindigkeit von $2.4 \text{ m}^3/\text{h}$ lässt man gereinigten Stickstoff, der mit 450 ppm Kohlenstoffdioxid versetzt ist, durchströmen. Mit Hilfe eines Infrarotdetektors wird bestimmt, nach welcher Zeit das Kohlenstoffdioxid am Ende des Adsorptionsgefäßes erscheint. Dieser Zeitpunkt wird mit Durchbruchzeit bezeichnet und notiert.

Mittels dieses Verfahrens wurden die im Rahmen dieser Erfindung genannten Durchbruchzeiten bestimmt (siehe z.B. Tabelle).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verformten Zeolithen, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte

5 a) Mischen von (i) mindestens einem Typ Zeolithkristalle aus der Faujasitfamilie mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von ≤ 3.0 , insbesondere Zeolith LSX oder Zeolith LSX und Zeolith 13X, mit (ii) hochdispersem Attapulgitbinder oder hochdispersem Attapulgitbinder und
10 mindestens einem weiteren Tonbinder und (iii) Zugabe von Wasser,

b) Herstellen von verformten Zeolithkörpern aus der in Schritt a) hergestellten Mischung,

c) Trocknen und Kalzinieren der in Schritt a)
15 verformten Zeolithkörper, um das aktive Adsorptionsmittel zu erhalten,

wobei der hochdisperse Attapulgitbinder dadurch gekennzeichnet ist, dass seine Schüttdichte, gemessen nach EN ISO 787:1995D, grösser als 550 g/L ist.

20 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt c) ein Ionenaustausch erfolgt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Binders im fertigen Adsorptionsmittel einen Anteil zwischen 2 und 30
25 Gewichtsprozent ausmacht.

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Binders im fertigen Adsorptionsmittel einen Anteil zwischen 5 und 20 Gewichts-
30 prozent ausmacht.

5. Verfahren gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 10 bis 90 % des Binders herkömmlicher Tonbinder ist.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass maximal 80 % des Binders herkömmlicher
35 Tonbinder ist.

7. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass maximal 70 % des Binders herkömmlicher Tonbinder ist.

8. Verfahren gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeolithtypen 13X und LSX in einem Verhältnis von 90:10 bis 5:95 eingesetzt werden.

9. Verfahren gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass beide Zeolithtypen 13X und LSX zu mindestens 70 %, vorzugsweise zu mindestens 90 % in der Natriumform vorliegen.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass beide Zeolithtypen 13X und LSX im Maximum zu 30 %, vorzugsweise im Maximum zu 10 % in der Kaliumform vorliegen.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass beide Zeolithtypen 13X und LSX zu 60 bis 95 % in der Calciumform vorliegen, vorzugsweise zwischen 75 und 85%.

12. Verfahren gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Mischung der Zeolithkristalle und des Binders ein porenformendes Mittel zugegeben wird.

13. Verfahren gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das porenformende Mittel in einer Menge zugegeben wird, die bezogen auf das Fertigprodukt einer Menge zwischen 2 und 15 Gewichtsprozent entspricht.

~~14. Zeolithisches Adsorptionsmittel ernährt~~
14. Verfahren gemäss einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zeolithische Adsorptionsmittel mittels des Verfahrens gemäss einem der vorangehenden Ansprüche ernährt wird.

15. Ein Verfahren, um eine oder mehrere Verunreinigungen aus einem Gasstrom zu entfernen, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasstrom durch eine Schüttung des zeolithischen Adsorptionsmittels gemäss Anspruch 14 geleitet wird.

16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasstrom ein Luftstrom ist und die Verunreinigung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kohlenstoffdioxid, Wasser, Lachgas, ein anderes anorganisches Gas, Kohlenwasserstoffe und Mischungen von zwei und mehreren dieser Stoffe.

17. Verfahren gemäss Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Verunreinigung Kohlenstoffdioxid ist.

10 18. Verwendung eines zeolithischen Adsorptionsmittels gemäss Anspruch 14 zur Entfernung von Verunreinigungen, insbesondere Kohlenstoffdioxid, Wasser, Lachgas, ein anderes anorganisches Gas, Kohlenwasserstoffe und Mischungen von zwei und mehreren dieser Stoffe,
15 aus einem Gasstrom, insbesondere einem Luftstrom.

Zusammenfassung

Es wird ein synthetischer Zeolith beschrieben, mit dem Gasströme, die Wasserdampf und Kohlendioxid als Verunreinigung enthalten, gereinigt werden können. Das zeolithische Adsorbens ist ein Faujasit des Typs 13X oder des Typs LSX oder eine Mischung beider Typen, die mit einem Binder, der mindestens zum Teil hochdispers ist, verformt sind. Mit diesem neuartigen Adsorptionssystem werden ausserordentlich hohe Adsorptionskapazitäten, verbunden mit kurzen Massentransferzonen, erreicht, und damit eine längere Standzeit der Adsorptionssysteme, bevor der Durchbruch von Kohlenstoffdioxid erfolgt.

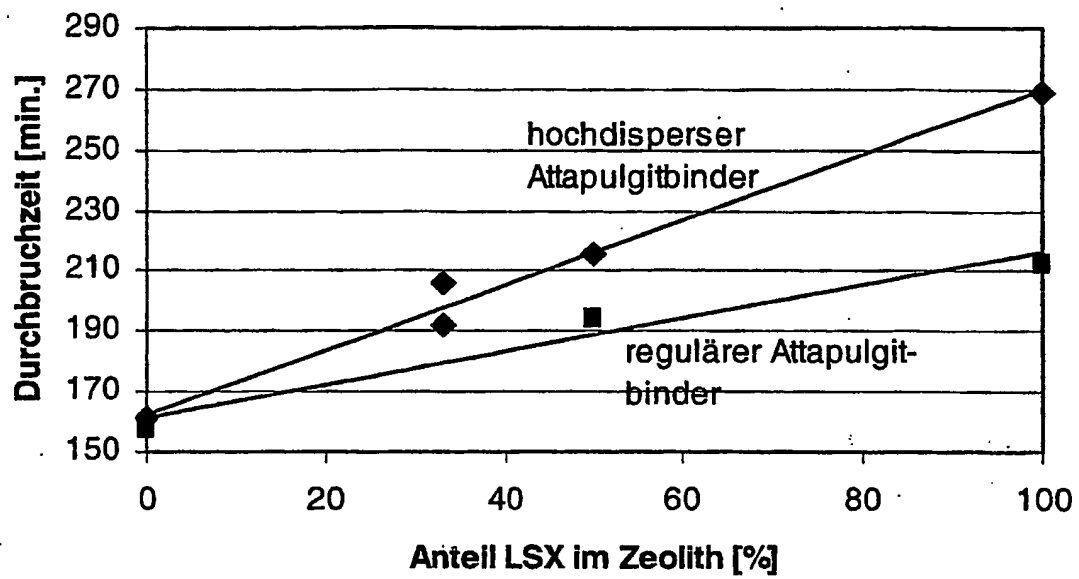
Durchbruchzeiten

Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.